

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of: **Kenichi SAMESHIMA, et al.**

Serial No.: **09/892,457**

2
Group Art Unit: **1712**

Filed: **June 28, 2001**

For: **RESOL-TYPE PHENOL RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR CURING THE SAME**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231
Sir:

Date: September 18, 2001

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

JAPANESE APPLICATION NO. 2000-198515, Filed June 30, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of a said document. In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,
McLELAND & NAUGHTON, LLP



Stephen G. Adrian
Attorney for Applicants
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No. 010825
1725 K Street, N.W., Suite 1000
Washington, DC 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
SGA/II

RECEIVED
SEP 20 2001
TC 1700



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-198515

出 願 人

Applicant(s):

大日本インキ化学工業株式会社

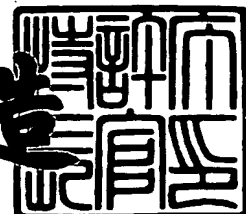
RECEIVED
SEP 20 2001
TC 1700



2001年 7月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願
【整理番号】 P990594
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 61/06
C08K 3/20
C08K 3/30

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府堺市晴美台3丁14番
【氏名】 鮫島 健一

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市君塚5-5-15
【氏名】 森 邦夫

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市八幡1179-22
【氏名】 井上 唯之

【特許出願人】
【識別番号】 000002886
【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088764
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 勝利
【電話番号】 03-5203-7754

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008257
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

特2000-198515

【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レゾール型フェノール樹脂組成物およびその硬化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 レゾール型フェノール樹脂 (A) と、2 価アルカリ金属酸化物および／又は 2 価アルカリ金属水酸化物 (B) と、チオ硫酸塩 (C) とを含有してなることを特徴とする、レゾール型フェノール樹脂組成物。

【請求項 2】 チオ硫酸塩 (C) が、チオ硫酸アンモニウムである、請求項 1 記載のレゾール型フェノール樹脂組成物。

【請求項 3】 2 価アルカリ金属酸化物および／又は 2 価アルカリ金属水酸化物 (B) が、マグネシウム、カルシウム又はバリウムの酸化物および／又は水酸化物である、請求項 1 又は 2 記載のレゾール型フェノール樹脂組成物。

【請求項 4】 2 価アルカリ金属酸化物および／又は 2 価アルカリ金属水酸化物 (B) が、粉末状物および／または粒状物である、請求項 3 記載のレゾール型フェノール樹脂組成物。

【請求項 5】 レゾール型フェノール樹脂 (A) 1 0 0 重量部に対して、2 価アルカリ金属酸化物又は 2 価金属水酸化物 (B) 1 ～ 1 0 0 0 0 重量部と、チオ硫酸塩 (C) 0 . 1 ～ 1 5 重量部とを用いる、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載のレゾール型フェノール樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のレゾール型フェノール樹脂組成物を、1 0 ～ 1 1 0 ℃ の温度で硬化させることを特徴とする、レゾール型フェノール樹脂の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接着用、成形用、積層含浸板の作成、表面塗装や、鋳物、耐火物と言った無機骨材のためのバインダーへの利用等に供されるレゾール型フェノール樹脂組成物とその硬化方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

熱硬化型として汎用のレゾール型フェノール樹脂を速硬化させる方法としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ物質を用いて加熱硬化させる方法、これらにエステル、ラクトン等を組み合わせた、いわゆるエステル硬化による方法、または、無機酸、有機酸の各種を用いた、酸硬化型と通常言われる硬化方法等が、室温～110℃程度の温度で硬化させる方法として一般に知られている。

【0003】

これらに使用されるアルカリや酸はその後も残留して基材、骨材への影響を及ぼす懸念が常に存在し、接触する物質に対しては、酸による基材の腐食や、ナトリウム、カリウムではアルカリによる悪影響を気遣う事が通常であった。このために接触する対象物に対しては、使用が不可であったり、又は表面等を前処理することが必要であった。

更に、完全に硬化させるには長時間で高温を要するという欠点を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、10～110℃の低温度域でも硬化させ得るレゾール型フェノール樹脂組成物であって、しかも、得られる硬化物と接触する他の材料や物質に影響を及ぼさない硬化促進剤又は少量の添加量で済む硬化促進剤を用いたレゾール型フェノール樹脂組成物と、その硬化方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討したところ、硬化促進剤としてチオ硫酸塩(C)、好ましくはチオ硫酸アンモニウムを硬化促進剤として、レゾール型フェノール樹脂(A)と2価アルカリ金属酸化物および／又は2価アルカリ金属水酸化物(B)とに組み合わせて用いると、比較的少量、例えばレゾール型フェノール樹脂(A)100重量部に対して0.1～15重量部の添加で、10～110℃の低温度域でも容易に硬化し、しかも、得られる硬化物と接触する他の材料や物質に影響を及ぼさないこと等、を見い出し、本発明を完成するに

いたった。

【0006】

すなわち、本発明は、

1. レゾール型フェノール樹脂 (A) と、2価アルカリ金属酸化物および／又は2価アルカリ金属水酸化物 (B) と、チオ硫酸塩 (C) とを含有してなることを特徴とする、レゾール型フェノール樹脂組成物、

2. チオ硫酸塩 (C) が、チオ硫酸アンモニウムである、上記1記載のレゾール型フェノール樹脂組成物、

3. 2価アルカリ金属酸化物および／又は2価アルカリ金属水酸化物 (B) が、マグネシウム、カルシウム又はバリウムの酸化物および／又は水酸化物である、上記1又は2記載のレゾール型フェノール樹脂組成物、

4. 2価アルカリ金属酸化物および／又は2価アルカリ金属水酸化物 (B) が、粉末状物および／または粒状物である、上記3記載のレゾール型フェノール樹脂組成物、

5. レゾール型フェノール樹脂 (A) 100重量部に対して、2価アルカリ金属酸化物又は2価金属水酸化物 (B) 1～10000重量部と、チオ硫酸塩 (C) 0.1～15重量部とを用いる、請求項1～4のいずれか1項記載のレゾール型フェノール樹脂組成物、および、

6. 上記1～5のいずれか1つに記載のレゾール型フェノール樹脂組成物を、10～110℃の温度で硬化させることを特徴とする、レゾール型フェノール樹脂の硬化方法、

を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明で用いるレゾール型フェノール樹脂 (A) としては、フェノール、クレゾール、ビスフェノール A 等のようなフェノール類と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、グリオキサール等のようなアルデヒド類とを、アルカリ触媒存在下で反応させて得られるものが挙げられる。そのアルカリ触媒としては、無機系では、アルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等があり、有機

系では、アミン類、アンモニア等がある。

【0008】

本発明で硬化促進剤として用いるチオ硫酸塩（C）としては、例えば、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム等が挙げられ、なかでもチオ硫酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$ が特に好ましい。

【0009】

本発明において、チオ硫酸塩（C）の使用割合は、レゾール型フェノール樹脂（A）100重量部に対して、通常は0.1～15重量部あれば十分であり、なかでも0.2～5重量部が好ましく、15重量部を越える割合での添加は通常必要としない。

【0010】

また、2価アルカリ金属酸化物および／又は2価アルカリ金属水酸化物（B）は、樹脂液の流れを調整するためのフィラーとしてに使用されるものであり、その使用割合は、特に限定されるものではなく、樹脂量の数倍となり、組成の大部分を構成しても構わないが、レゾール型フェノール樹脂（A）100重量部に対して、通常1～10000重量部であり、なかでも5～5000重量部が好ましい。

【0011】

本発明では、チオ硫酸塩（C）の添加量が少量でも、その硬化促進剤としての効果あるものにするため、2価アルカリ金属酸化物および／又は2価アルカリ金属水酸化物（B）、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等の弱アルカリ性のフィラーを組み合わせ用いる。これらの酸化物および／又は水酸化物は、粉末状物であってもよいし、直径2～6mm程度の粒状物であってもよい。また、好ましいものとしては、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムが挙げられる。

【0012】

本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物は、例えば、上記（A）、（B）および（C）の3成分を単に混合するだけで得られる。このようにして得られた本

発明のレゾール型フェノール樹脂組成物は、10～110℃の温度、例えば室温放置や、100℃程度の低温で硬化する。もちろん、通常のレゾール樹脂の硬化に要する120～250℃程度までの加熱も、硬化速度を速め、かつ余分の水分、揮発分等を除去することになり、差し支えない。

【0013】

レゾール型フェノール樹脂（A）は、上記（B）成分からなるフィラーや、各種材料や基材の表面を適宜に濡らせるだけの少量から、スラリー状態になる程の多量を配合されても構わない。

【0014】

本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物を適用する各種材料や基材としては、無機物の石材、ガラス等であって、粉状、砂粒、小石、こぶし大の固形のもの、有機物のポリマーからなる粉、粒子、固形物、板状、棒状のもの、更には天然物からの繊維、紙や木板等が挙げられ、これらの各々を組み合わせた配合物でも良い。

【0015】

【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、例中の部および％はすべて重量基準である。

【0016】

実施例1～6

第1表（1）～（2）に示す組成で各成分を攪拌混合した後、50mlのビーカーに10gを入れ、15℃又100℃の温度条件で放置し、目視および触診により、24時間以内に完全硬化したものについては完全硬化するまでの時間を求めた。レゾール樹脂には水溶性フェノール樹脂〔大日本インキ化学工業（株）製フェノライトUG-9750〕を用いた。第1表（1）～（2）にその結果を示す。

【0017】

比較例1～5

第2表（1）～（2）に示す組成で各成分を攪拌混合した後、50mlのビー

カーに10gを入れ、15℃又100℃の温度条件で放置し、目視および触診により、24時間以内に完全硬化したものについては完全硬化するまでの時間を求め、それ以外のものについては24時間後の硬化状態を評価した。レゾール樹脂には水溶性フェノール樹脂〔大日本インキ化学工業(株)製フェノライトUG-9750〕を用いた。第2表(1)～(2)に、その結果を示す。なお、比較例1～2で得られた硬化物はアルカリ性物質が、比較例3～4で得られた硬化物は酸性物質がそれぞれ残留しており、好ましくない。

【0018】

【表1】

第1表(1)

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3
レゾール樹脂 (部)	100	100	100
酸化マグネシウム (部)	1	10	5000
水酸化カルシウム (部)			
水酸化バリウム (部)			
チオ硫酸アンモニウム (部)	10	1	0.01
硬 化 温 度 (℃)	15	15	15
硬 化 状 態	完全硬化	完全硬化	完全硬化
硬 化 時 間	5 時間	1 時間	5 時間

【0019】

【表 2】

第 1 表(2)

項 目	実施例 4	実施例 5	実施例 6
レゾール樹脂 (部)	100	100	100
酸化マグネシウム (部)	1		
水酸化カルシウム (部)		1	
水酸化バリウム (部)			1
チオ硫酸アンモニウム (部)	0.1	0.1	0.1
硬化温度 (℃)	100	100	100
硬化状態	完全硬化	完全硬化	完全硬化
硬化時間	24時間	10分間	15時間

【0020】

【表 3】

第 2 表(1)

項 目	比較例 1	比較例 2	比較例 3
レゾール樹脂 (部)	100	100	100
48%NaOH a q (部)	10	10	
50%PTS a q *1) (部)			10
硬化温度 (℃)	15	100	15
硬化状態	未硬化	軟硬化	完全硬化
硬化時間	>24時間	>24時間	2時間

*1) 50%PTS a q : 50%パトールエンスルホン酸水溶液

【0021】

【表 4】

第 2 表 (2)

項 目	比較例 4	比較例 5
レゾール樹脂 (部)	1 0 0	1 0 0
4 8 % N a O H a q (部)		
5 0 % P T S a q *1) (部)	1	
硬 化 温 度 (℃)	1 0 0	1 0 0
硬 化 状 態	軟硬化	未硬化
硬 化 時 間	> 2 4 時間	> 2 4 時間

【 0 0 2 2 】

【発明の効果】

本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物は、10～110℃の低温度域でも容易に硬化し、しかも、硬化促進剤としてチオ硫酸塩を用いているため、得られる硬化物と接触する他の材料や物質に影響を及ぼさず、添加量も少量で済むという効果がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温度域でも硬化させ得るレゾール型フェノール樹脂組成物であって、しかも、得られる硬化物と接触する他の材料や物質に影響を及ぼさない硬化促進剤又は少量の添加量で済む硬化促進剤を用いたレゾール型フェノール樹脂組成物と、その硬化方法を提供すること。

【解決手段】 レゾール型フェノール樹脂（A）と、2価アルカリ金属酸化物および／又は2価アルカリ金属水酸化物（B）、例えば酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等と、チオ硫酸塩（C）、例えばチオ硫酸アンモニウムとからなるレゾール型フェノール樹脂組成物、および、これを10～110℃で硬化させる硬化方法。

【選択図】 なし

特2000-198515

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-198515
受付番号	50000824891
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 7月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 6月30日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日 1990年 8月17日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
氏 名 大日本インキ化学工業株式会社